

CURABLE COMPOSITION**Publication number:** JP11080571**Publication date:** 1999-03-26**Inventor:** KUSAKABE MASATO; KITANO KENICHI; NAKAGAWA YOSHIKI; FUJITA MASAYUKI**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:****- international:** C08L101/10; C08F8/00; C08F20/12; C08F8/00; C08F20/12; C08L101/00; C08F8/00; C08F20/00; C08F8/00; C08F20/00; (IPC1-7): C08F8/00; C08F20/12; C08L101/10**- european:****Application number:** JP19980191878 19980707**Priority number(s):** JP19980191878 19980707; JP19970181927 19970708

Report a data error here

Abstract of JP11080571

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable composition containing a vinylic polymer having crosslinkable silyl groups at the molecular terminals in a high ratio as a main component. **SOLUTION:** This curable composition contains a vinylic polymer having crosslinkable silyl groups represented by formula I: $-\text{Si}(\text{R}<3>)_2-\text{b}(\text{Y})\text{b O}^m \text{Si}(\text{R}<4>)_3-\text{a}(\text{Y})$ [$\text{R}<3>$ and $\text{R}<4>$ are each a 1-20C alkyl group, a 6-20C aryl group, a 7-20C aralkyl group, or a triorganosiloxy group of the formula: $(\text{R}')_3\text{Si}-$ (R' is a 1-20C hydrocarbon group); Y is a hydroxyl group or a hydrolyzable group; a is 0-3; b is 0-2; m is 0-19, wherein $\text{a}+\text{m}+\text{b}\geq 1$] at the terminals. The vinylic polymer having the crosslinkable groups represented by formula I at the terminals is obtained by the following processes. (1) A vinylic monomer is polymerized in the presence of an organic halide or a sulfonyl halide compound as an initiator and a transition metal complex as a catalyst to produce a vinylic polymer having terminal structures of formula II: $-\text{C}(\text{R}<1>)(\text{R}<2>)(\text{X})$ ($\text{R}<1>$, $\text{R}<2>$ are each a group bound to the ethylenic unsaturated group of the vinylic monomer; X is chlorine, bromine or iodine). (2) The halogen in the group of formula II is converted into the silyl group-containing substituent in the group of formula I.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80571

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 101/10

C 0 8 L 101/10

// C 0 8 F 8/00

C 0 8 F 8/00

20/12

20/12

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平10-191878

(22) 出願日 平成10年(1998) 7月7日

(31) 優先権主張番号 特願平9-181927

(32) 優先日 平9(1997) 7月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 日下部 正人

神戸市兵庫区吉田町1丁目2-80 鐘淵化

学工業総合研究所神戸研究所内

(72) 発明者 北野 健一

神戸市兵庫区吉田町1丁目2-80 鐘淵化

学工業総合研究所神戸研究所内

(72) 発明者 中川 佳樹

神戸市兵庫区吉田町1丁目2-80 鐘淵化

学工業総合研究所神戸研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 末端に高い比率で架橋性シリル基を有するビニル系重合体を主成分とする硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】 式1で示される架橋性シリル基を末端に有するビニル系重合体を主成分とする硬化性組成物。

$$-[\text{Si}(\text{R}^1)_{2-a}(\text{Y})_a\text{O}]_m-\text{Si}(\text{R}^1)_{3-b}(\text{Y})_b$$

(1)

(R¹およびR²は、C₁~20アルキル基、C₆~20アリール基、C₇~20アラルキル基、または(R¹)₃Si-(R¹はC₁~20炭化水素基)で示されるトリオルガノシロキシ基。Yは水酸基または加水分解性基、aは0~3、bは0~2、mは0~19、ただし、a+m≧1) 式1で示される架橋性シリル基を末端に有するビニル系重合体は、以下の工程により得る。

(1) 有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合、式2で示す末端構造を有するビニル系重合体を製造する。

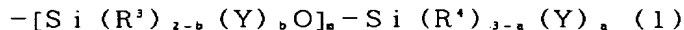
$$-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{X})(2)$$

(R¹、R²はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

(2) 式2のハロゲンを、式1で示すシリル基含有置換基に変換する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 1 で示される架橋性シリル基を末*

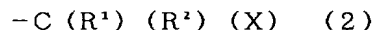


(式中、 R^3 および R^4 は、いずれも炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基、または炭素数 7~20 のアラルキル基、または $(\text{R}^*)_3\text{Si}-$

(R^* は炭素数 1~20 の 1 価の炭化水素基であって、3 個の R^* は同一であってもよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^3 または R^4 が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は 0, 1, 2, または 3 を、また、 b は 0, 1, または 2 を示す。 m は 0~19 の整数である。ただし、 $a+m \geq 1$ であることを満足するものとする。)

【請求項 2】 一般式 1 で示される架橋性シリル基を末端に有するビニル系重合体が、以下の工程：

(1) 有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合することによって、一般式 2 で示す末端構造を有するビニル系重合体を製造し；



(式中、 R^1 、 R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を表す。 X は塩素、臭素、またはヨウ素を表す。)

(2) 一般式 2 のハロゲンを、一般式 1 で示すシリル基を含有する置換基に変換する；ことにより得られる重合体である、請求項 1 記載の硬化性組成物。

【請求項 3】 ビニル系重合体の主鎖は、(メタ)アクリル酸系モノマーが重合してなるものである請求項 1 又は 2 記載の硬化性組成物。

【請求項 4】 (メタ)アクリル酸系モノマーは、(メタ)アクリル酸エステルモノマーである請求項 3 記載の硬化性組成物。

【請求項 5】 (メタ)アクリル酸エステルモノマーは、アクリル酸エステルモノマーである請求項 4 記載の硬化性組成物。

【請求項 6】 ビニル系重合体の主鎖は、スチレン系モノマーが重合してなるものである請求項 1 又は 2 記載の硬化性組成物。

【請求項 7】 (A) 成分のビニル系重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) の値が、1.8 未満の値であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5 又は 6 に記載の硬化性組成物。

【請求項 8】 (A) 成分のビニル系重合体は、数平均分子量が、1000~100,000 の範囲にあることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 に記載の硬化性組成物。

* 端に有するビニル系重合体を含有する硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、分子末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を主成分とする、耐候性に優れた硬化物を与える硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】末端に架橋性シリル基を有する湿分硬化型液状重合体としては、ポリシロキサン系、ポリオキシプロピレン系、ポリイソブチレン系が既に知られている。しかし、これらを用いた硬化性組成物は多くの問題点を有している。ポリシロキサン系は耐候性、耐熱性、耐寒性、可撓性等に優れたものの低分子成分のブリードによる汚染性や塗装性に問題点を残している。ポリオキシプロピレン系は可撓性や塗装性、耐汚染性に優れた一方、耐候性は十分ではなく、特にガラス周辺の用途に用いることができない。ポリイソブチレン系は耐候性、耐透質性に特徴を有するものの、粘度が極めて高くハンドリングが困難であり、また、1 液化が難しいという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの問題点を解決し、耐候性や耐熱性に優れるとともに、一液化が可能で取扱いが容易な湿分硬化性組成物として、末端に架橋性シリル基を有するアクリル系重合体を主成分とする硬化性組成物が提案されている(例えば、特公平 3-14068、特公平 5-72427、特公平 4-55444、特開平 6-211922)。特公平 3-14068、特公平 5-72427 においては、架橋性シリル基を有するメルカプタン系連鎖移動剤、架橋性シリル基を有するジスルフィド系連鎖移動剤、さらに架橋性シリル基を有するアゾ系重合開始剤を用いることにより得られる、末端に架橋性シリル基を有するアクリル系重合体を主成分とする硬化性組成物が開示されているが、このような製造方法では重合体の末端に確実に架橋性シリル基を導入することは困難であり、満足な物性を有する硬化物を得ることはできない。特公平 4-55444 においては、架橋性シリル基を有するヒドロシラン類、またはテトラハロシラン類を連鎖移動剤として用いることにより得られる末端に架橋性シリル基を有するアクリル系重合体を主成分とする硬化性組成物が開示されているが、この方法においても、重合体の末端に架橋性シリル基を高い比率で導入することは困難である。従ってそれらから調整される組成物の硬化性は十分ではなく、アクリル系重合体が本来有する耐候性等の性質が損なわれる。特開平 6-211922 においては、水酸基含有ポリスルフィド系の連鎖移動剤を開始剤に対して大過剰用いることによ

3

り得られる末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体の水酸基を変換することにより得られる、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体を主成分とする硬化性組成物が開示されている。この方法では末端に架橋性シリル基が比較的高い比率で導入されるが、高価な連鎖移動剤を大量に使用しなければならず製造工程上問題である。

【0004】従って、本発明においてはこれらの問題点*



(式中、 R^3 および R^4 は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、または $(R^1)_3Si-$

(R^1 は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R^1 は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^3 または R^4 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。)一般式1の架橋性シリル基を末端に有するビニル系重合体は、以下の工程:



(式中、 R^3 および R^4 は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、または $(R^1)_3Si-$

(R^1 は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R^1 は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^3 または R^4 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。)

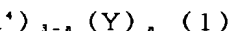
上記 Y で示される加水分解性基としては特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、具体的には、水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられ、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好ましい。該加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、 $a+mb$ 、すなわち、加水分解性基の総和は1~5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性ケイ素基中に2個以上結合するときは、それらは同一であっても、異なってもよい。架橋性ケイ

4

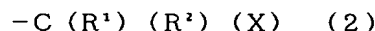
*を解決し、末端に高い比率で架橋性シリル基を有するビニル系重合体を主成分とする硬化性組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題は、一般式1で示される架橋性シリル基を末端に有するビニル系重合体を主成分とする硬化性組成物を使用することにより達成される。



化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合することにより、一般式2で示す末端構造を有するビニル系重合体を製造し;



(式中、 R^1 、 R^2 はビニル系モノマーのビニル基に結合した基を表す。また、 X は塩素、臭素、またはヨウ素を表す。)

(2)一般式2のハロゲンを一般式1に示すシリル基含有置換基に変換する; ことにより得られる重合体を用い

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の硬化性組成物は、一般式1で示される架橋性シリル基を末端に有するビニル系重合体を含むものである。

素化合物を構成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合は20個程度までであってもよい。

【0007】一般式1の架橋性シリル基を末端に有するビニル系重合体の主鎖を構成するモノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸- n -プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸- n -ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸- t er t -ブチル、(メタ)アクリル酸- n -ペンチル、(メタ)アクリル酸- n -ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸- n -ヘプチル、(メタ)アクリル酸- n -オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、

50

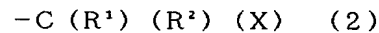
(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロプロチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。

【0008】上記ビニル系重合体の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は特に限定されないが、通常は1.8未満であり、好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのG

PC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、ポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。上記ビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、500~1,000,000の範囲が好ましく、1000~100,000がさらに好ましい。

【0009】一般式1の架橋性シリル基を末端に有するビニル系重合体は、既に述べた製造方法により得ることができるが、本発明においては、以下の工程：

- 10 (1)有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合することにより、一般式2で示す末端構造を有するビニル系重合体を製造し；



(式中、 R^1 は、 R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を表す。また、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。)

- 20 (2)一般式2のハロゲンを一般式1に示す架橋性シリル基含有置換基に変換する；ことを特徴とする製造法を用いる。

【0010】 R^1 、 R^2 は、ビニル系重合体を製造する際に用いられるビニル系モノマーの一般式2で示す末端構造を有するビニル系重合体の製造法としては、例えば、ハロゲン化物を連鎖移動剤(テローゲン)として用いる重合において、四塩化炭素、塩化メチレン、四臭化炭素、臭化メチレン等を用いる方法が知られているが、この方法では両末端に確実にハロゲンを導入することは困難である。

- 30 【0011】この方法に対し、最近、精力的に研究が進められている原子移動型ラジカル重合を用いると、末端に確実にハロゲンが導入される(例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866、あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照)。これらの方法によると一般的に非常に重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどの停止反応が起こりやすいラジカル重合でありながら、重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い($M_w/M_n = 1.1 \sim 1.5$)重合体を得られ、分子量はモノマーと開始剤の仕込み比によって自由にコントロールすることができる。

- 50 【0012】この原子移動型ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物(例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。この重合法を用いて架橋性のビニル系重合体を得るために、開始点を2個以上有する有機

ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。それらの具体例としては、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-XCH_2-C_6H_4-CH_2X$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-C(H)(X)CH_3$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-(CH_3)_2C(X)-C_6H_4-C(X)(CH_3)_2$ 、(ただし、上の式中、 C_6H_4 はフェニレン基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)
 $RO_2C-C(H)(X)-(CH_2)_n-C(H)(X)-CO_2R$ 、 $RO_2C-C(CH_3)(X)-C(H)_2-(CH_2)_n-C(CH_3)(X)-CO_2R$ 、 $RC(O)-C(H)(X)-(CH_2)_n-C(H)(X)-C(O)R$ 、 $RC(O)-C(CH_3)(X)-(CH_2)_n-C(CH_3)(X)-C(O)R$ 、(上記式中、 R は炭素数1~20のアルキル基、アリール基またはアラキル基、 n は0~20の整数、 X は塩素、臭素、ヨウ素)
 $XCH_2-C(O)-CH_2X$ 、 $H_3C-C(H)(X)-C(O)-C(H)(X)-CH_3$ 、 $(H_3C)_2C(X)-C(O)-C(X)(CH_3)_2$ 、 $C_6H_5C(H)(X)-(CH_2)_n-C(H)(X)C_6H_5$ 、(上式中、 X は塩素、臭素またはヨウ素、 n は0~20の整数)
 $XCH_2CO_2-(CH_2)_n-OCOCH_2X$ 、 $CH_3C(H)(X)CO_2-(CH_2)_n-OCOC(H)(X)CH_3$ 、 $(CH_3)_2C(X)CO_2-(CH_2)_n-OCOC(X)(CH_3)_2$ 、(上の式中、 n は1~20の整数)
 $XCH_2C(O)C(O)CH_2X$ 、 $CH_3C(H)(X)C(O)C(O)C(H)(X)CH_3$ 、 $(CH_3)_2C(X)C(O)C(O)C(X)(CH_3)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-XCH_2CO_2-C_6H_4-OCOCH_2X$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-CH_3C(H)(X)CO_2-C_6H_4-OCOC(H)(X)CH_3$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-(CH_3)_2C(X)CO_2-C_6H_4-OCOC(X)(CH_3)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-XSO_2-C_6H_4-SO_2X$ 、(上式中、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)、等が挙げられる。

【0013】重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2、2'-ビピリジル及びその誘導体、1，10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子

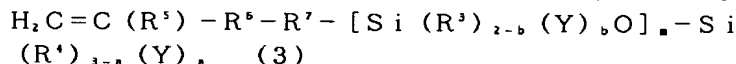
が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($RuCl_2(PPh_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($FeCl_2(PPh_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($NiCl_2(PPh_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($NiBr_2(PBu_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0014】この重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。上記重合反応は、無溶媒又は各種の溶媒中で行うことができる。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、 n -ブチルアルコール、 $tert$ -ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体 CO_2 を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【0015】重合は、0~200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温~150℃の範囲である。末端に式1の架橋性シリル基を有するビニル系重合体は、上記の重合によって得られる、末端にハロゲン基を有するビニル系重合体のハロゲン基を架橋性シリル基に変換することによって得ることができる。

【0016】そのような変換方法として、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合することによって一般式2に示す末端構造を有するビニル系重合体を製造し、さらに、重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法が挙げられる。第2のモノマーは、第1の重合が終了して重合体を単離してから、触媒とともに添加して新たに反応させてもよいし、重合の途中で(*in situ*)添加して反応させてもよい。後者の場合、第1の重合のモノマー転化率は高いほどよく、好ましくは80%以上である。80%以下であると、架橋性シリル基が分子末端ではなく、側鎖に分布し、硬化物の機械特性を損なうことになる。このような重合性のア

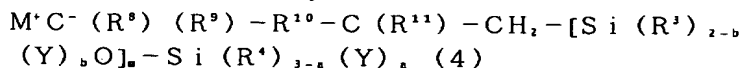
ルケニル基と架橋性シリル基を有する化合物は全末端の数に対し、等量添加すれば原理的にすべての末端に架橋性シリル基が導入されるが、全末端に架橋性基を確実に導入するためには、過剰量、具体的には、末端の数に対し、1～5倍用いるのがよい。5倍以上用いると重合体*



(式中、 R^1 、 R^4 、 Y 、 a 、 b 、 m は上記に同じ、 R^5 は水素、またはメチル基、 R^6 は $-C(O)O-$ 、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^7 は、直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。)で示される化合物が挙げられる。 R^6 が $-C(O)O-$ (エステル基)の場合は(メタ)アクリレート系の化合物であり、 R^6 がフェニレン基である場合はスチレン系の化合物である。 R^7 としては、メチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、ベンジル基等のアラルキル基、 $-CH_2CH_2-O-CH_2-$ や $-O-CH_2-$ 等のエーテル結合を含むアルキレン基等が例示される。

【0018】上記Yで示される加水分解性基としては特に限定されず、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。それらの中でも、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好ましい。該加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、a+mb、すなわち、加水分解性基の総和は、1~5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合するときは、それらは同一であっても、異なってもよい。架橋性ケイ素化合物を構成するケイ素原子は、1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合には20個程度までであってもよい。

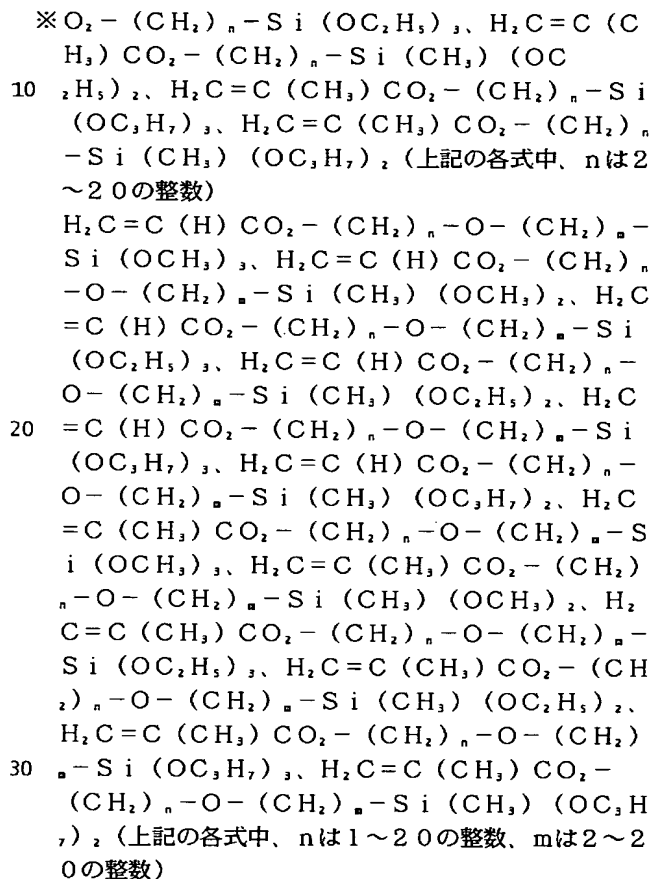
【0019】これらの中でも、加水分解性シリル基の反応性がマイルドで取扱いやすく、また、入手が容易であるという点で、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ※



(式中、 R^3 、 R^4 、 Y 、 a 、 b 、 m 、は前記に同じ、 R^3 および R^4 はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が

*の末端に高密度で架橋性基が導入されることになり、硬化物物性上好ましくない。

【0017】このような、重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ有する化合物としては特に制限はないが、具体的に例示するならば、一般式3：



o-, m-, p-H₂C=CH-C₆H₄-(CH₂)_n-Si(OCH₃)₃, o-, m-, p-H₂C=CH-C₆H₄-(CH₂)_n-Si(CH₃)(OCH₃)₂, o-, m-, p-H₂C=CH-C₆H₄-O-(CH₂)_n-Si(OCH₃)₃, o-, m-, p-H₂C=CH-C₆H₄-O-(CH₂)_n-Si(CH₃)(OCH₃)₂ (但し、上記化学式中、C₆H₄はフェニレン基、nは2~20の整数。)が好ましい。

【0020】一般式2で示す末端ハロゲンを架橋性シリル基に変換する別の方法としては、一般式4で示される安定化カルバニオンとの反応が挙げられる。

水素または炭素数1～10のアルキル基、またはフェニル基、R¹⁰は直接結合、炭素数1～10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい、R¹¹は

水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアラルキル基、M'はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオン)

R⁸、R⁹は少なくとも一方がカルバニオンを安定化する電子吸引基であるが、その具体例としては、-CO₂R (エステル基)、-C(O)R (ケト基)、-CON(R₂) (アミド基)、-COSR (チオエステル基)、-CN (ニトリル基)、-NO₂ (ニトロ基)等が挙げられる。置換基Rは炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基である。R⁸、R⁹としては、-CO₂R、-C(O)Rおよび-CNが特に好ましい。

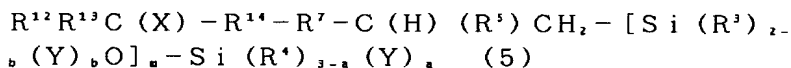
【0021】M'はカルバニオンの対カチオンであり、リチウムイオンやナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン等の4級アンモニウムイオンが例示される。一般式4のカルバニオンは、その前駆体に対して塩基性化合物を作用させ、活性プロトンを引き抜くことによって得ることができる。

【0022】一般式4で示されるカルバニオンの前駆化合物としては以下のような化合物：(CH₃O)₃Si(CH₂)_n-CH(CO₂C₂H₅)₂、(CH₃O)₃Si(CH₂)_nCH(CO₂CH₃)₂、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH(CO₂C₂H₅)₂、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH(CO₂C₂H₅)₂、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH₂CH(CO₂CH₃)₂、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH₂CH(CO₂C₂H₅)₂、(CH₃O)₃Si(CH₂)_n-CH(C(O)CH₃)(CO₂CH₃)、(CH₃O)₃Si(CH₂)_n-CH(C(O)CH₃)(CO₂C₂H₅)、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH(C(O)CH₃)(CO₂C₂H₅)、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH₂CH(C(O)CH₃)(CO₂C₂H₅)、(CH₃O)₃Si(CH₂)_nCH(C(O)CH₃)₂、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH(C(O)CH₃)₂、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH₂CH(C(O)CH₃)₂、(CH₃O)₃Si(CH₂)_nCH(CN)(CO₂C₂H₅)、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH(CN)(CO₂C₂H₅)、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH₂CH(CN)(CO₂C₂H₅)、(CH₃O)₃Si(CH₂)_nCH(CN)₂、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH(CN)₂、

-CH(CN)₂、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH₂CH(CN)₂、(CH₃O)₃Si(CH₂)_nCH₂NO₂、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH₂NO₂、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH₂CH₂NO₂、(CH₃O)₃Si(CH₂)_n-CH(C₆H₅)(CO₂C₂H₅)、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH(C₆H₅)(CO₂C₂H₅)、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH₂CH(C₆H₅)(CO₂C₂H₅)、(CH₃O)₃Si(CH₂)_n-CH(CO₂C₂H₅)₂、(CH₃O)₃Si(CH₂)_nCH(CO₂CH₃)₂、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH(CO₂CH₃)₂、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH₂CH(CO₂CH₃)₂、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH₂CH(CO₂CH₃)₂、(CH₃O)₃Si(CH₂)_n-CH(C(O)CH₃)(CO₂CH₃)、(CH₃O)₃Si(CH₂)_n-CH(C(O)CH₃)(CO₂C₂H₅)、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH(C(O)CH₃)(CO₂C₂H₅)、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH₂CH(C(O)CH₃)(CO₂C₂H₅)、(CH₃O)₃Si(CH₂)_nCH(C(O)CH₃)₂、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH(C(O)CH₃)₂、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH₂CH(C(O)CH₃)₂、(CH₃O)₃Si(CH₂)_nCH(CN)(CO₂C₂H₅)、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH(CN)(CO₂C₂H₅)、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH₂CH(CN)(CO₂C₂H₅)、(CH₃O)₃Si(CH₂)_nCH₂NO₂、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH₂CH₂NO₂、(CH₃O)₃Si(CH₂)_n-CH(C₆H₅)(CO₂C₂H₅)、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH(C₆H₅)(CO₂C₂H₅)、o-, m-, p-(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-C₆H₄-CH₂CH(C₆H₅)(CO₂C₂H₅) (上

記式中、 n は1～10の整数)等が例示される。

【0023】上記の化合物からプロトンを引き抜き式4のカルバニオンとするためには各種の塩基性化合物が使用される。これらの塩基性化合物としては：カリウム、ナトリウム、リチウム等のアルカリ金属；ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等の金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物；水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム等の水素化物；n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等の有機金属；アンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等が例示される。塩基の使用量は前駆物質に対して等量または小過剰量用いればよく、好*



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 a 、 b 、 m 、 X 、 Y は上記に同じ、 R^{12} 、 R^{13} は、水素、または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、または他端において相互に連結したもの、 R^{14} は $-C(O)O-$ 、 $-C(O)-$ 、または、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基)これらの化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボニル基あるいはフェニル基と結合しており、炭素-ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。

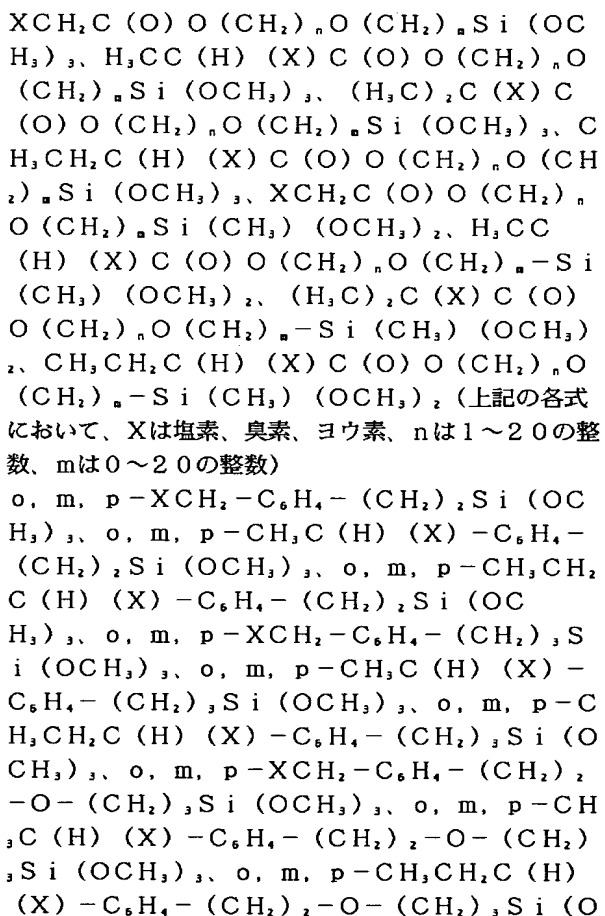
【0026】置換基 R^{12} 、 R^{13} の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^{12} と R^{13} は他端において連結して環状骨格を形成していてもよく、そのような場合、 $-R^{12}-R^{13}-$ は例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、等が例示される。

【0027】式5の化合物を具体的に例示するならば、
 $\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ （上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0～20の整数、）

* ましくは1～1.2当量である。

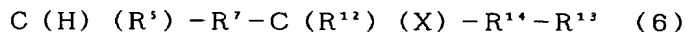
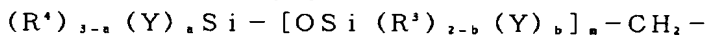
【0024】上記の前駆体に塩基性化合物を作用させることにより一般式1で示すカルバニオンが調製され、一般式2のハロゲン末端を有するビニル系重合体と反応させることにより、目的とする一般式4で示される架橋性シリル基を末端に有するビニル系重合体を得ることができる。有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合することを特徴とするビニル系重合体の製造法において、架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いれば、片末端に架橋性シリル基を有し、他の末端が式2の構造を有するビニル系重合体が得られる。このようにして得られる重合体の停止末端のハロゲンを架橋性シリル基含有置換基に変換すれば、両末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得ることができる。その変換方法としては、既に記載した方法を使用することができる。

【0025】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば一般式5に示す構造を有するものが例示される。



15

CH₃)₃, o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(C
H₂)₃Si(OCH₃)₃, o, m, p-CH₃C(H)
(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃,
o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-
(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃, o, m, p-XCH₂-
C₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-Si(O
CH₃)₃, o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-
O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, *



(式中、R³、R⁴、R⁵、R⁷、R¹²、R¹³、R¹⁴、a、
b、m、X、Yは上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、(CH₃
O)₃SiCH₂CH₂C(H)(X)C₆H₅、(CH
O)₂(CH₃)SiCH₂CH₂C(H)(X)C
₆H₅、(CH₃O)₃Si(CH₂)₂C(H)(X)-C
O₂R、(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₂C(H)
(X)-CO₂R、(CH₃O)₃Si(CH₂)₂C
(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₂(CH₃)Si
(CH₂)₂C(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₃S
i(CH₂)₂C(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₂
(CH₃)Si(CH₂)₂C(H)(X)-CO₂R、
(CH₃O)₃Si(CH₂)₂C(H)(X)-CO
R、(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₂C(H)
(X)-CO₂R、(CH₃O)₃Si(CH₂)₂C
(H)(X)-C₆H₅、(CH₃O)₂(CH₃)Si
(CH₂)₂C(H)(X)-C₆H₅、(CH₃O)₃Si
(CH₂)₂C(H)(X)-C₆H₅、(CH₃O)₂(C
H₃)Si(CH₂)₂C(H)(X)-C₆H₅ (上記の
各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭
素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル
基)等が挙げられる。

【0029】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物
を開始剤として用いると、片末端が架橋性シリル基、他
の末端が式2で示されるハロゲン末端である重合体を得
られるが、この重合体の式1のハロゲンを置換できる、
同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物
を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさせるこ
とによっても、末端に架橋性シリル基を有するビニル系
重合体を得ることができる。

【0030】末端ハロゲンを置換できる、同一または異
なった官能基を合計2個以上有するものとしては特に制
限はないが、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン
酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫
化物等が好ましい。これら化合物の具体例としては；エ
チレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-
プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジ
オール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジ
オール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジ
オール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジ
オール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-
ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 6-
ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1,
8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1,
10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、
1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペン
タンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1,
3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサ
ンジオール、グリセロール、1, 2, 4-ブタントリオ
ール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノ
ン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒ
ドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフ
タレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-
ビフェノール、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-
ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-イソプロ
ピリデンフェノール、3, 3'-(エチレンジオキシ)
ジフェノール、α, α'-ジヒドロキシ-p-キシ
レン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)
エタン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼント
リオール、および、上記ポリオール化合物のアル
カリ金属塩、エチレンジアミン、1, 3-ジアミ
ノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 4-ジ
アミノブタン、1, 2-ジアミノ-2-メチル
プロパン、1, 5-ジアミノペンタン、2, 2-ジ
メチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサ
ンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オ
クタンジアミン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-
ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、
4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、
1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミ
ノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキ
サン、1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェ
ニレンジアミン、α, α'-ジアミノ-p-キシ
レン、および上記ポリアミン化合物のアルカリ
金属塩、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン
酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチル
コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 7-
ヘプタンジカルボン酸、1, 8-オクタンジ
カルボン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1,
10-デカンジカルボン酸、1, 11-ウンデカン
ジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、
1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シ
クロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘ
キサ

16

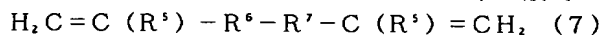
* o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-
(CH₂)₃-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ (上記の
各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙
げられる。

【0028】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物
としてはさらに、一般式6で示される構造を有するもの
が例示される。

ル、ビナコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-
ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 6-
ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1,
8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1,
10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、
1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペン
タンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1,
3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサ
ンジオール、グリセロール、1, 2, 4-ブタントリオ
ール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノ
ン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒ
ドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフ
タレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-
ビフェノール、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-
ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-イソプロ
ピリデンフェノール、3, 3'-(エチレンジオキシ)
ジフェノール、α, α'-ジヒドロキシ-p-キシ
レン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)
エタン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼント
リオール、および、上記ポリオール化合物のアル
カリ金属塩、エチレンジアミン、1, 3-ジアミ
ノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 4-ジ
アミノブタン、1, 2-ジアミノ-2-メチル
プロパン、1, 5-ジアミノペンタン、2, 2-ジ
メチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサ
ンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オ
クタンジアミン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-
ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、
4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、
1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミ
ノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキ
サン、1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェ
ニレンジアミン、α, α'-ジアミノ-p-キシ
レン、および上記ポリアミン化合物のアルカリ
金属塩、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン
酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチル
コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 7-
ヘプタンジカルボン酸、1, 8-オクタンジ
カルボン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1,
10-デカンジカルボン酸、1, 11-ウンデカン
ジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、
1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シ
クロヘキサ

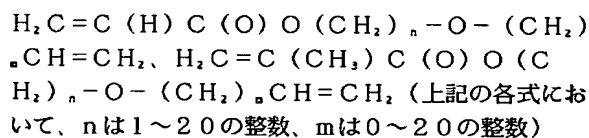
ボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサトリカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、および上記ポリカルボン酸のアルカリ金属塩、1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 5-ペンタンジチオール、1, 6-ヘキサジチオール、1, 7-ヘプタンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、2-メルカプトエチルエーテル、p-キシレン- α , α' -ジチオール、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、および、上記ポリチオール化合物のアルカリ金属塩、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、等である。

【0031】上記のポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオールを用いる際は、置換反応を促進させるために、塩基性化合物が併用され、その具体例としては、一般式4のカルバニオンを調製する際に用いられ



(式中、 R^5 は水素またはメチル基で、互いに同一でも異なってもよい、 R^6 、 R^7 は上記に同じ)で示される化合物が挙げられる。 R^6 がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、 R^6 がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。一般式7における R^7 としては、メチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基、o-, m-, p-フェニレン基、ベンジル基等のアラルキル基、 $-CH_2CH_2-O-CH_2-$ や $-O-CH_2-$ 等のエーテル結合を含むアルキレン基等が例示される。

【0034】これらの中でも、入手が容易であるという点から、 $H_2C=C(H)C(O)O(CH_2)_n-CH=CH_2$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)O(CH_2)_n-CH=CH_2$ (上記の各式において、nは0~20の整数)

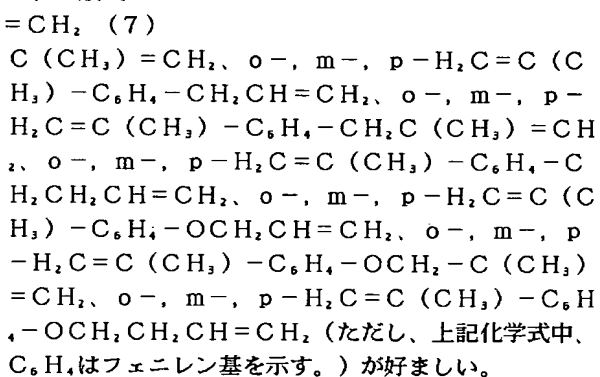


o-, m-, p-ジビニルベンゼン、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH=CH_2$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH_2CH=CH_2$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-OCH_2CH=CH_2$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-OCH_2-C(CH_3)=CH_2$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-OCH_2CH_2CH=CH_2$ 、o-, m-, p- $H_2C=C(CH_3)-C_6H_4-$

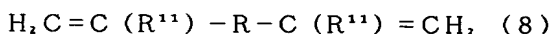
*ム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、tert-ブトキシナトリウム、tert-ブトキシカリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等が挙げられる。

【0032】末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体の製造法としてはこの他に、式2のハロゲン末端を一旦、アルケニル基含有置換基に変換し、さらにこのアルケニル基に架橋性基を有するヒドロシラン化合物を付加させる方法が挙げられる。式2のハロゲン末端をアルケニル基含有置換基に変換する方法としては、各種の方法を用いることができる。

【0033】例えば、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合させることによって、一般式2で示す末端構造を有するビニル系重合体を製造し、さらに、重合性のアルケニル基とそれ以外の少なくとも1つのアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法が挙げられる。重合性のアルケニル基とそれ以外の少なくとも1つのアルケニル基を併せ持つ化合物としては特に制限はないが、例えば、一般式7



【0035】また、第2のモノマーとして、重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させてもよい。このような化合物としては特に限定されないが、例えば、一般式(8)に示される化合物が挙げられる。



(式中、 R^{11} は水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、または炭素数7~10のアラルキル基で互いに同じでも異なってもよい、Rは炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)

一般式8に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンが好ましい。

【0036】末端にアルケニル基を導入する方法としては、この他に、式2で示される末端にハロゲン基を有する重合体に対し、アルケニル基を有する各種の有機金属化

10

30

40

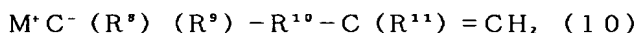
50

化合物を作用させてハロゲンを置換する方法を用いることもできる。このような有機金属化合物としては、有機リチウム、有機ナトリウム、有機カリウム、有機マグネシウム、有機錫、有機亜鉛、有機銅等が挙げられる。特に*



(式中、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、または炭素数7~10のアラルキル基で互いに同じでも異なってもよい。 R^{18} は、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、または炭素数7~10のアラルキル基)

式9の有機錫化合物の具体例を示すならば、アリルトリブチル錫、アリルトリメチル錫、アリルトリ(n-オクチル)錫、アリルトリ(シクロヘキシル)錫等が例示さ※



(式中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 M^+ は上記に同じ)
 R^8 、 R^9 は既に例示したように、少なくとも一方がカルバニオンを安定化する電子吸引基であり、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ が特に好ましい。また、 M^+ はカルバニオンの対カチオンであり、アルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオンが例示される。

【0038】一般式10のカルバニオンは、その前駆体に対して塩基性化合物を作用させ、活性プロトンを引き抜くことによって得ることができる。一般式10で示されるカルバニオンの前駆化合物としては以下のような化合物： $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CN})_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CN})_2$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-$

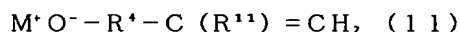
*式2のハロゲンと選択的に反応し、カルボニル基との反応性が低いという点で、有機錫、有機銅化合物が好ましい。アルケニル基を有する有機錫化合物としては、特に制限はないが、一般式9で示される化合物が好ましい。

※れる。

【0037】アルケニル基を有する有機銅化合物としては、ジビニル銅リチウム、ジアリル銅リチウム、ジイソプロペニル銅リチウム等が例示される。式2の末端にハロゲンを有する重合体に、一般式8のアルケニル基を有する安定化カルバニオンを作用させることによって、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。

$\text{CH}(\text{CN})_2$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{O}_2)_2$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{N}(\text{O}_2)_2$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (上記式中、 n は1~10の整数)が例示される。

【0039】上記の化合物からプロトンを引き抜き式10のカルバニオンとするためには、一般式4で示されるカルバニオンを調製する際に用いられる塩基性化合物、溶媒をすべて好適に用いることができる。アルケニル基を導入する方法として、式11に示すアルケニル基を有するオキシアニオンを反応させてもよい。



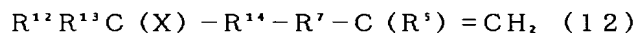
(式中、 R^4 、 R^{11} 、 M^+ は前記に同じ)

一般式(11)のオキシアニオンの前駆化合物としては以下のような化合物： $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (n は、2~20の整数を表す。)、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 等のアルコール性水酸基含有化合物； $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 等のフェノール性水酸基含有化合物； $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-$

21

$C(O)-OH$, $H_2C=CH-CH_2-C(O)-O$
 H , $H_2C=CH-(CH_2)_n-C(O)-OH$ (n
 は、2~20の整数を表す。)、 $H_2C=CH-(C$
 $H_2)_n-OC(O)-(CH_2)_m-C(O)-OH$ (m
 及び n は、同一又は異なって、0~19の整数を表
 す。)、 o -, m -, p - $H_2C=CH-C_6H_4-C$
 $(O)-OH$, o -, m -, p - $H_2C=CH-CH_2-$
 $C_6H_4-C(O)-OH$, o -, m -, p - $H_2C=C$
 $H-CH_2-O-C_6H_4-C(O)-OH$, o -, m
 -, p - $H_2C=CH-(CH_2)_n-OC(O)-C_6H$ 10
 $_4-C(O)-OH$ (n は、0~13の整数を表す。)
 等のカルボキシル基含有化合物、等が挙げられる。

【0040】上記の化合物からプロトンを引き抜き式1
 1のアニオンとするためには各種の塩基が使用され、そ
 の具体例としては、式4のカルバニオンを調製する際に
 用いられる塩基性化合物、溶媒がすべて好適に使用され
 る。アルケニル基を導入する他の方法として、ハロゲン
 を末端に有するビニル系重合体に対し、金属単体あるい
 は有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンとし、
 しかる後に、アルケニル基を有する求電子化合物と 20
 反応させる方法を用いることも可能である。金属単体と
 しては、生成するエノレートアニオンが他のエステル基
 を攻撃したり転移するような副反応を起こしにくいとい
 う点で亜鉛が特に好ましい。アルケニル基を有する求電*

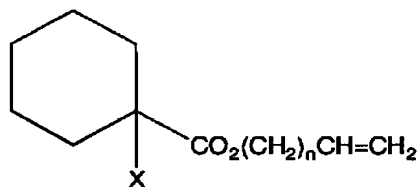


(式中、 R^5 、 R^7 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 X は上記に同
 じ)

一般式12で示される、アルケニル基を有する有機ハロ
 ゲン化合物の具体例としては、 $XCH_2C(O)O(C$
 $H_2)_nCH=CH_2$, $H_3CC(H)(X)C(O)O$
 $(CH_2)_nCH=CH_2$, $(H_3C)_2C(X)C(O)$
 $O(CH_2)_nCH=CH_2$, $CH_3CH_2C(H)(X)$
 $C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$,

【0043】

【化1】



【0044】(上記の各式において、 X は塩素、臭素、
 またはヨウ素、 n は0~20の整数)

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=C$
 H_2 , $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(C$
 $H_2)_mCH=CH_2$, $(H_3C)_2C(X)C(O)O$
 $(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$, CH_3CH_2C
 $(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=$
 CH_2 ,

【0045】

22

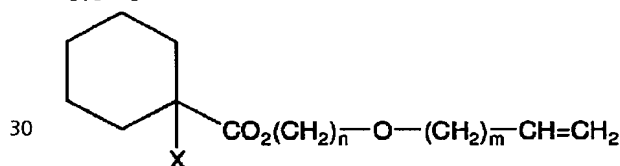
*子化合物としては各種のものを使用することができる。

例えば、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有する
 アルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボ
 ニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合
 物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等である。こ
 れらのうち、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有
 するアルケニル基含有化合物を用いると、主鎖にヘテロ
 原子が導入されず、ビニル系重合体の本来の特徴である
 耐候性が失われないので好ましい。

【0041】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スル
 ホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニ
 ル系モノマーを重合することを特徴とするビニル系重合
 体の製造法において、アルケニル基を有する有機ハロゲ
 ン化物を開始剤として用いれば、片末端にアルケニル基
 を有し、他の末端が式2の構造を有するビニル系重合体
 が得られる。このようにして得られる重合体の停止末端
 のハロゲンをアルケニル基含有置換基に変換すれば、両
 末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ること
 ができる。その変換方法としては、既に記載した方法を
 使用することができる。

【0042】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物と
 しては特に制限はないが、例えば、一般式9に示す構造
 を有するものが例示される。

【化2】



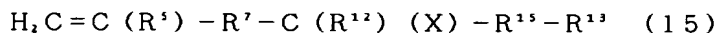
【0046】(上記の各式において、 X は塩素、臭素、
 またはヨウ素、 n は1~20の整数、 m は0~20の整
 数)

o -, m -, p - $XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=C$
 H_2 , o -, m -, p - $CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(C$
 $H_2)_n-CH=CH_2$, o -, m -, p - CH_3CH_2C
 $(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$ (上
 記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n
 は0~20の整数)

o -, m -, p - $XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-O-(C$
 $H_2)_m-CH=CH_2$, o -, m -, p - $CH_3C(H)$
 $(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH=$
 CH_2 , o -, m -, p - $CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H$
 $_4-(CH_2)_n-O-(CH_2)_mCH=CH_2$ (上記の各
 式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は1~
 20の整数、 m は0~20の整数)

o -, m -, p - $XCH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_n-CH$
 $=CH_2$, o -, m -, p - $CH_3C(H)(X)-C_6H_4-$ 50

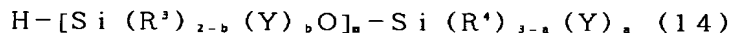
$O-(CH_2)_n-CH=CH_2$, $o, m, p-CH_2CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_n-CH=CH_2$ (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)
 $o, m, p-XCH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH=CH_2$, $o, m, p-CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-C*$



(式中、 $R^1, R^7, R^{12}, R^{13}, X$ は上記に同じ、 R^{15} は、直接結合、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または、 $o-, m-, p-$ フェニレン基を表す)

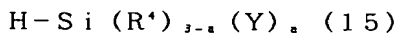
R^7 は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^{17} として $C(O)O$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^7 が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^{15} としては $C(O)O$ 基、 $C(O)$ 基、フェニレン基が好ましい。

【0047】式13の化合物を具体的に例示するならば、 $CH_2=CHCH_2X$, $CH_2=C(CH_3)CH_2X$, $CH_2=CHC(H)(X)CH_3$, $CH_2=C(CH_3)C(H)(X)CH_3$, $CH_2=CHC(X)(CH_3)_2$, $CH_2=CHC(H)(X)C_2H_5$, $CH_2=CHC(H)(X)CH(CH_3)_2$, $CH_2=CHC(H)(X)C_6H_5$, $CH_2=CHC(H)(X)CH_2C_6H_5$, $CH_2=CHCH_2C(H)(X)-CO_2R$, $CH_2=CH(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$, $CH_2=CH(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$, $CH_2=CH(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$, $CH_2=CHCH_2C(H)(X)-C_6H_5$, $CH_2=CH(CH_2)_2C(H)(X)-C_6H_5$ (上記の各式において、Xは塩



(式中、 R^1, R^4, a, b, m, Y は前記に同じ。) 上記Yで示される加水分解性基、 R^1, R^4 の具体例としては既に一般式1の説明で例示したものと同様なものが挙げられる。

【0051】これらハイドロジェンシリコン化合物の中でも、特に一般式15



(式中、 R^4, Y, a は前記に同じ)で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。一般式14または15で示される架橋性基を有するヒドロシラン化合物の具体例としては、 $HSiCl_3$, $HSi(CH_3)Cl_2$, $HSi(CH_3)_2Cl$, $HSi(OC_2H_5)_3$, $HSi(CH_3)(OCH_3)_2$, $HSi(C$

$*H=CH_2$, $o, m, p-CH_2CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH=CH_2$ (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数) アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式15で示される化合物が挙げられる。

※素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等を挙げることができる。

【0048】アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、 $o-, m-, p-CH_2=CH-(CH_2)_n-C_6H_4-SO_2X$, $o-, m-, p-CH_2=CH-(CH_2)_n-O-C_6H_4-SO_2X$ (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)等である。

【0049】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤として用いると、片末端がアルケニル基、他の末端が式2で示されるハロゲン末端である重合体を得られるが、この重合体の式1のハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさせることによって、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。カップリングに使用される化合物としては既に記載したものをすべて好適に用いることができる。

【0050】以上のような方法で得られた末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に付加させれば、末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得ることができる。架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式14で示される化合物が例示される。

$H_3)OCH_3$, $HSi(OC_2H_5)_3$, $HSi(CH_3)(OC_2H_5)_2$, $HSi(CH_3)_2OC_2H_5$, $HSi(OC_2H_5)_3$, $HSi(C_2H_5)(OCH_3)_2$, $HSi(C_2H_5)_2OCH_3$, $HSi(C_6H_5)(OC_2H_5)_2$, $HSi(C_6H_5)_2(OCH_3)$, $HSi(CH_3)(OC(O)CH_3)_2$, $HSi(CH_3)_2O-[Si(CH_3)_2O]_2-Si(CH_3)(OCH_3)_2$, $HSi(CH_3)[O-N=C(CH_3)_2]_2$ (ただし、上記化学式中、 C_6H_5 はフェニル基を示す)等が挙げられる。

【0052】上記の架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物をアルケニル基に付加させる際には、遷移金属触媒が通常用いられる。遷移金属触媒としては、例え

ば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。

【0053】末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体の製造法としてはこの他に、式2のハロゲン末端を一旦水酸基含有置換基に変換し、さらに水酸基の反応性を利用する方法が挙げられる。末端をヒドロキシル基含有置換基に変換する方法としては各種の反応を利用することが出来る。例えば、上記の重合法によって一般式2で示す末端を有するビニル系重合体を製造し、さらに重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法、一般式2で示すハロゲン末端を有するビニル系重合体に対し、金属単体または有機金属化合物を作用させてハロゲンをメタル化し、アルデヒドあるいはケトン等のカルボニル化合物と反応させる方法、ハロゲンを水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物で直接置換する方法、ハロゲンをポリアルコールで置換する方法等である。

【0054】末端にヒドロキシル基を導入する方法としてはこの他に、水酸基を有するハロゲン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒として用いる重合により、片末端に水酸基を有し他の末端に式2で示すハロゲンを有するビニル系重合体を製造し、しかる後に、ハロゲン末端を上述した方法で水酸基含有置換基に変換する方法、また、それらハロゲンを置換することができる同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングする方法が挙げられる。

【0055】このようにして得られる、ビニル系重合体の末端の水酸基を架橋性シリル基に変換する方法としては、架橋性シリル基を有するイソシアネート系化合物を反応させる方法が挙げられる。この他に、末端の水酸基をアルケニル基含有置換基に変換し、しかる後に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させる方法を用いることも可能である。

【0056】末端の水酸基をアルケニル基含有基に変換する方法としては、例えば、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化合物とナトリウムメトキシドのような塩基を作用させる方法、アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を作用させる方法、(メタ)アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化合物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法、アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法等が挙げられる。

【0057】このようにして得られるビニル系重合体の

末端のアルケニル基に付加させる架橋性シリル基含有ヒドロシラン化合物としては、既に述べた式11、12の化合物をすべて用いることができる。上記のような種々の方法で得られる、一般式1で示す架橋性シリル基を末端に有するビニル系重合体を主成分として硬化性組成物を得ることができる。

【0058】本発明の組成物を硬化させるにあたっては縮合触媒を使用してもしなくてもよい。縮合触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；オクチル酸鉛、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビシクロ(5, 4, 6)ウンデセン-7等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩；過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の公知のシラノール触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。使用量は末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に対し、0~10重量%で使用するのが好ましい。加水分解性基Yとしてアルコキシ基が使用される場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。

【0059】本発明の硬化性組成物には、用途に応じて各種の充填材を配合することができる。充填材としてはフュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックのような補強性充填材；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華およびシラスパルーンなどのような充填材；石綿、ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填材が使用できる。これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレイ、クレイおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材をビニル系重合体100重量部に対して1~100重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化物を得

たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を、ビニル系重合体100重量部に対して5~200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。これら充填材は1種類で使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

【0060】本発明において、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填剤を混入できたりするのでより有効である。該可塑剤としては物性の調製、性状の調節等の目的により、ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケート等の非芳香族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油等を単独、または2種以上混合して使用することが

できるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

【0061】可塑剤量は、末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体100重量部に対し、0~100重量部の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。本発明における配合組成物では充填剤、可塑剤、縮合触媒が主に使用されるが、フェノール樹脂、硫黄、シランカップリング剤、などの接着付与剤；シラノール基または加水分解性基を含有するポリシロキサンなどの変成剤；紫外線硬化性樹脂等のタックおよび耐候性改良剤、顔料、老化防止剤、紫外線吸収剤などのような添加剤も任意に使用してよい。

【0062】垂れ防止材としては水添ヒマシ油誘導体；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられるが、使用目的または充填材、補強材等の配合によっては不要な場合がある。着色剤としては必要に応じて通常の無機顔料、有機顔料、染料等が使用できる。

【0063】物性調製剤としては各種シランカップリング剤、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N

-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が必要に応じて添加される。前記物性調製剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げ、伸びを出したりし得る。

【0064】接着促進剤は本発明による重合体自体がガラス、ガラス以外のセラミック類、金属等に対して接着性を有し、また各種プライマーを用いれば広範囲の材料に対し接着させることが可能であるので必ずしも必要ではないが、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、各種シランカップリング剤、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等を1種または2種以上用いることによりさらに多種類の被着体に対しても接着性を改善することができる。

【0065】本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調整してもよく、また、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整することもできる。上記の組成物より得られる硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、成形材料、人工大理石等である。

【0066】

【実施例】以下に本発明の具体的な実施例を示すが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

(製造例1) 水酸基を有する開始剤の製造例

窒素雰囲気下、エチレングリコール(10.9mL、195mmol)とピリジン(3g、39mmol)のTHF溶液(10mL)に2-ブロモプロピオン酸クロライド(2mL、3.35g、19.5mmol)を0℃でゆっくり滴下した。そのままの温度で溶液を2時間攪拌した。希塩酸(20mL)と酢酸エチル(30mL)を加え、2層を分離した。有機層を希塩酸、およびブラインで洗浄し、 Na_2SO_4 で乾燥した後、揮発分を減圧下留去し、粗生成物を得た(3.07g)。この粗生成物を減圧蒸留することにより(70~73℃、0.5mmHg)、下式に示す、ヒドロキシエチル-2-ブロモプロピオネートを得た(2.14g、56%)。

【0067】

$\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{Br})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$

(製造例2) アルケニル基を有するカルボン酸塩の製造1

水酸化カリウムの1/2Nエタノール溶液(200mL)にウンデシレン酸(18.8g、0.102mol)を攪拌しながら0℃でゆっくり滴下した。揮発分を

減圧下留去することにより粗生成物を得た。粗生成物をアセトンで洗浄後、減圧下加熱することにより下式に示すウンデシレン酸のカリウム塩の白色固体を得た(8.88g、収率88%)。



(製造例3) アルケニル基を有するカルボン酸塩の製造

2
カリウムメトキシド(16.83g、0.240mol)をメタノール(200mL)に溶解し、4-ペンテン酸(24.56g、0.245mol)を攪拌しながら0℃でゆっくり滴下した。揮発分を減圧下留去することにより粗生成物を得た。粗生成物を酢酸エチルで洗浄後、減圧下加熱することにより下式に示す4-ペンテン酸のカリウム塩の白色固体を得た(29.2g、収率88%)。



(製造例4) 30mLの耐圧ガラス反応容器に、アクリル酸ブチル(5mL、4.47g、34.9mmol)、 α, α' -ジブプロモ-p-キシレン(185mg、0.70mmol)、臭化第一銅(100mg、0.70mmol)、2, 2'-ビビリジル(217mg、1.40mmol)、酢酸エチル(4mL)、およびアセトニトリル(1mL)を仕込み、窒素バブリングを10分間行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、2時間反応させた。混合物を冷却した後、メチルジメトキシシリルプロピルメタクリレート(650mg、2.8mmol)を添加し、100℃で2時間反応させた。混合物を冷却後、酢酸エチル(20mL)で希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾液を塩化アンモニウム水溶液で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリ(アクリル酸ブチル)を4.78g得た(90%)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により7100、分子量分布は1.74であった。また、 ^1H NMR分析により、1分子あたりに導入されたシリル基は3.2個であった。

(製造例5) 1Lの耐圧反応容器に、アクリル酸-n-ブチル(112mL、100g、0.78mol)、製造例1で合成された水酸基含有開始剤(3.07g、15.6mmol)、臭化第一銅(2.24g、15.6mmol)、2, 2'-ビビリジル(4.87g、31.2mmol)、酢酸エチル(89.6mL)、アセトニトリル(22.4mL)を仕込み、窒素ガスを10分間吹き込んで溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、1時間反応させた。反応容器を室温にもどし、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(3.92mL、4.06g、31.2mmol)を加え、100℃で1時間反応させた。混合物を酢酸エチルで希釈し、不溶分を濾別した後、濾液を10%塩酸で3

回、ブラインで1回洗浄した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥した後、溶媒を減圧下留去し、末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を82g得た。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により、5900、分子量分布は1.35であった。

【0068】次に、上記のようにして得られた末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(68g)およびビリジン(14mL)のトルエン溶液(100mL)に、窒素雰囲気下、75℃で、ウンデセン酸クロリド(7.1mL、33.0mmol)をゆっくりと滴下し、60℃で反応させた。生成した白色固体を濾過し、有機層を希塩酸およびブラインで洗浄した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥し、減圧下に濃縮することにより、末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(64g)を得た。重合体のトルエン溶液に珪酸アルミ(協和化学製：キーワード700PEL)を添加して還流温度で攪拌し、重合体中の微量不純物を除去した。オリゴマー1分子あたりに導入されたアルケニル基は、 ^1H NMR分析より、2.8個であった。

【0069】次に、100mLの耐圧ガラス反応容器に、上記重合体(25.3g)、ジメトキシメチルヒドロシラン(4.8mL、38.7mmol)、オルトギ酸ジメチル(1.4mL、12.9mmol)、及び、白金触媒を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で 10^{-4} 当量とした。反応混合物を100℃で3時間加熱した。混合物の揮発分を減圧下留去することにより、末端にシリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た。オリゴマー1分子あたりに導入されたシリル基は、 ^1H NMR分析より、2.2個であった。

(製造例6) 還流管をつけた100mLの三口丸底フラスコに臭化第一銅(0.625g、15.6mmol)、アセトニトリル(5.0mL)、及び、ペンタメチルジエチレントリアミン(0.91mL)を仕込み、窒素ガスで置換した。アクリル酸-n-ブチル(50mL、44.7g、0.39mol)、及び、ジエチル-2, 5-ジブプロモアジペート(1.57g、4.36mmol)を添加し、70℃で7時間加熱攪拌した。混合物を酢酸エチルで希釈し、活性アルミナで処理した。揮発分を減圧下留去し、末端にハロゲン基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を35.0g得た(重合収率87%)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により10700、分子量分布は1.15であった。

【0070】次に、還流管をつけた200mLの三口丸底フラスコに、上記のようにして得られた末端にハロゲン基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(35.0g)、製造例2で合成された4-ペンテン酸のカリウム塩(2.23g、16.1mmol)、及び、ジメチルアセトアミド(35mL)を仕込み、窒素雰囲気下、7

0℃で4時間反応させた。混合物を酢酸エチルで希釈し、2%塩酸、ブラインで洗浄した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥し、揮発分を減圧下留去することにより重合体を単離した。重合体と等量の珪酸アルミ（協和化学製：キョーワード700PEL）を添加して100℃で4時間攪拌し、末端にアルケニル基を有するポリ（アクリル酸ブチル）を得た。オリゴマー1分子当たりに導入されたアルケニル基は、 ^1H NMR分析より、1.82個であった。

【0071】次に、200mLの耐圧ガラス反応容器に、上記重合体（15.0g）、ジメトキシメチルヒドロシラン（1.8mL、14.5mmol）、オルトギ酸ジメチル（0.26mL、2.42mmol）、及び、白金触媒を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で 2×10^{-4} 当量とした。反応混合物を100℃で4時間加熱した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、末端にシリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）を得た。オリゴマー1分子当たりに導入されたシリル基は、 ^1H NMR分析より、1.46個であった。

（製造例7）100mLのガラス反応容器に、アクリル酸ブチル（50.0mL、44.7g、0.349mol）、臭化第一銅（1.25g、8.72mmol）、ペンタメチルジエチレントリアミン（1.82mL、1.51g、8.72mmol）、およびアセトニトリル（5mL）を仕込み、冷却後減圧脱気したのち窒素ガスで置換した。よく攪拌した後、ジエチル2,5-ジプロモアジペート（1.57g、4.36mmol）を添加し、70℃で加熱攪拌した。60分後に1,7-オクタジエン（6.44mL、4.80g、43.6mmol）を添加し、70℃で加熱攪拌を2時間継続した。混合物を活性アルミナで処理した後、揮発分を減圧下加熱して留去した。生成物を酢酸エチルに溶解させ、2%塩酸、ブラインで洗浄した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥し、揮発分を減圧下加熱して留去することにより、末端にアルケニル基を有する重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により13100、分子量分布は1.22であった。数平均分子量基準のオレフィン官能基導入率は2.01であった。得られた重合体（30.5g）、重合体と等重量の珪酸アルミ（協和化学製：キョーワード700PEL）とをトルエンに混合し、100℃で攪拌した。4時間後、珪酸アルミを濾過し、濾液の揮発分を減圧下加熱して留去することによって重合体を精製した。

【0072】次に、200mLの耐圧ガラス反応容器に、上記重合体（23.3g）、ジメトキシメチルヒドロシラン（2.55mL、20.7mmol）、オルトギ酸ジメチル（0.38mL、3.45mmol）、および白金触媒を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で 2×10^{-4}

$^{-4}$ 当量とした。反応混合物を100℃で3時間加熱した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、末端にシリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）を得た。オリゴマー1分子当たりに導入されたシリル基は、 ^1H NMR分析より、1.41個であった。

（実施例1）製造例4で合成された末端に架橋性シリル基を有するポリ（アクリル酸ブチル）（2.5g）と硬化触媒（日東化成製、U-220、75mg）をよく混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。室温に7日間放置することにより、均一なゴム状硬化物が得られた。ゲル分率は54%であった。

（実施例2）製造例5で合成された末端にシリル基を有するポリ（アクリル酸ブチル）に、ジブチルスズジメトキシド及び水を加えてよく混合した。スズ触媒及び水の使用量は、それぞれ重合体に対して1重量部とした。

【0073】このようにして得られた組成物を型枠に流し込んで、減圧脱気し、50℃で20時間加熱硬化させ、ゴム弾性を有するシート状硬化物を得た。硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後の重量変化からそのゲル分率を測定すると、88%であった。シート状硬化物から2（1/3）号形ダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて、引っ張り試験を行った（測定条件：23℃、200mm/min）。破断強度は0.32MPa、破断伸びは34%であった。

（実施例3）製造例6で合成された末端にシリル基を有するポリ（アクリル酸ブチル）に、ジブチルスズジメトキシド及び水を加えてよく混合した。スズ触媒及び水の使用量は、それぞれ重合体に対して1重量部とした。

【0074】このようにして得られた組成物を型枠に流し込んで、減圧脱気し、50℃で10日間加熱硬化させ、ゴム弾性を有するシート状硬化物を得た。硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後の重量変化からそのゲル分率を測定すると、98%であった。シート状硬化物から2（1/3）号形ダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて、引っ張り試験を行った（測定条件：23℃、200mm/min）。破断強度は0.35MPa、破断伸びは77%であった。

（実施例4）製造例7で合成された末端にシリル基を有するポリ（アクリル酸ブチル）、ジブチルスズジメトキシド、および水をよく混合した。スズ触媒、および水の使用量は、それぞれ重合体に対して1重量部とした。

【0075】このようにして得られた組成物を型枠に流し込んで、減圧脱気し、50℃で20時間加熱硬化させ、ゴム弾性を有するシート状硬化物を得た。硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後の重量変化からそのゲル分率を測定すると、85%であった。シート状硬化物から2（1/3）号形ダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて引っ張り試験を行った（測定条件：23℃、200mm/min）。破断強度は0.34MPa、破断伸びは86%であった。

【0076】

【発明の効果】本発明によれば、末端に高い比率で架橋性シリル基を有するビニル系重合体を主成分として用い*

＊ているため、硬化性に優れた硬化性組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤田 雅幸

神戸市兵庫区吉田町1丁目2-80 鐘淵化学工業総合研究所神戸研究所内